



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

REC'D 12 MAR 2004

WIPO

PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03405059.1

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

Best Available Copy

R C van Dijk



Anmeldung Nr:
Application no.: 03405059.1
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 05.02.03
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4057 Basel
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Mischungen von Reaktivfarbstoffen und deren Verwendung

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

C09B/

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL
PT SE SI SK TR LI

Mischungen von Reaktivfarbstoffen und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft Mischungen von Reaktivfarbstoffen, insbesondere schwarzfärbende oder marinefärbende Mischungen, die zum Färben oder Bedrucken von stickstoffhaltigen oder hydroxygruppenhaltigen Fasermaterialien geeignet sind und dabei Färbungen oder Drucke mit guten Allgemeinechtheiten ergeben.

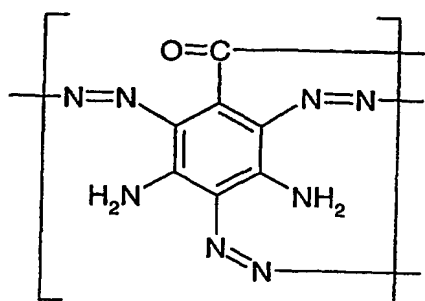
Die Praxis des Färbens hat in neuerer Zeit zu erhöhten Anforderungen an die Qualität der Färbungen und die Wirtschaftlichkeit des Färbeprozesses geführt. Infolge dessen besteht weiterhin ein Bedarf nach neuen, leicht zugänglichen Farbstoffmischungen, welche gute Eigenschaften, insbesondere in Bezug auf die Applikation, aufweisen.

Schwarzfärbende oder marinefärbende Reaktivfarbstoffmischungen sind z.B. aus der EP-A-0 600 322, EP-A-1 134 260, US-A-5 445 654, US-A-5 611 821 und KR 94-02560 B1 bekannt.

Im Fall der faserreaktiven Farbstoffmischungen werden heute solche Farbstoffe gefordert, die beispielsweise eine ausreichende Substantivität haben und die zugleich eine gute Auswaschbarkeit der nicht fixierten Anteile aufweisen. Sie sollen ferner eine gute färberische Ausbeute aufweisen und eine hohe Reaktivität besitzen, wobei insbesondere Färbungen mit hohen Fixiergraden geliefert werden sollen.

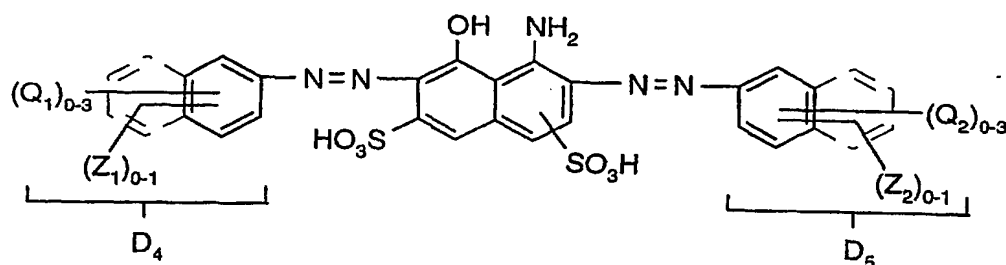
Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neue Mischungen von Reaktivfarbstoffen, insbesondere schwarzfärbende oder marinefärbende Mischungen, zu finden, die sich in besonderer Weise für das Färben und Bedrucken von Fasermaterialien eignen, und die oben charakterisierten Qualitäten in hohem Masse besitzen. Sie sollen ferner Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten, beispielsweise Licht- und Nassechtheiten, ergeben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Farbstoffmischungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Reaktivfarbstoff mit mindestens einer Struktureinheit der Formel



(1)

zusammen mit einem Reaktivfarbstoff der Formel



(2)

enthalten, worin

$(Q_1)_{0-3}$ und $(Q_2)_{0-3}$ unabhängig voneinander für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Carboxy und Sulfo stehen,

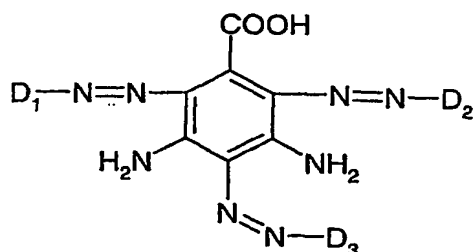
Z_1 und Z_2 unabhängig voneinander jeweils einen faserreaktiven Rest bedeuten, wobei im Farbstoff der Formel (1) mindestens ein faserreaktiver Rest und im Farbstoff der Formel (2) mindestens ein faserreaktiver Rest Z_1 oder Z_2 enthalten ist.

Unter faserreaktiven Resten sind solche zu verstehen, die mit den Hydroxygruppen der Cellulose, den Amino-, Carboxy-, Hydroxy- und Thiolgruppen bei Wolle und Seide, oder mit den Amino- und eventuell Carboxygruppen von synthetischen Polyamiden unter Bildung kovalenter chemischer Bindungen zu reagieren vermögen. Die faserreaktiven Reste sind in der Regel direkt oder über ein Brückenglied an den Farbstoffrest gebunden. Geeignete faserreaktive Reste sind beispielsweise solche, die mindestens einen abspaltbaren Substituenten an einem aliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest enthalten oder worin die genannten Reste einen zur Reaktion mit dem Fasermaterial geeigneten Rest, wie z.B. einen Vinylrest, enthalten.

Solche fasereraktiven Reste sind an sich bekannt und in grosser Zahl beschrieben z.B. in Venkataraman "The Chemistry of Synthetic Dyes" Band 6, Seiten 1-209, Academic Press, New York, London 1972 oder in der EP-A-625,549 und der US-A-5,684,138.

Farbstoffe enthaltend mindestens eine Struktureinheit der Formel (1) sind aus der US-A-6 160 101 bekannt und entsprechen z.B. dem Farbstoff der Formel (2), (3) oder (4) aus dem vorbezeichneten Dokument.

Bevorzugt ist als Reaktivfarbstoff mit mindestens einer Struktureinheit der Formel (1) ein Farbstoff der Formel



(1a),

worin

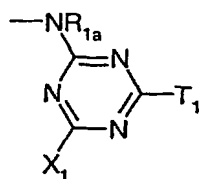
D₁, D₂ und D₃ unabhängig voneinander je den Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe bedeuten, wobei mindestens einer der Reste D₁, D₂ und D₃ einen faserreaktiven Rest enthält.

Als nicht faserreaktive Substituenten der Reste D₁, D₂ und D₃ kommen die für Azofarbstoffe üblichen Substituenten in Betracht. Als Beispiele seien die folgenden genannt: C₁-C₄-Alkyl, worunter Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl zu verstehen ist; C₁-C₄-Alkoxy, worunter Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy oder n-, iso-, sec.- oder tert.-Butoxy zu verstehen ist; Hydroxy-C₁-C₄-Alkoxy; Phenoxy; gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₂-C₆-Alkanoylamino, wie z.B. Acetylamino, Hydroxyacetylamino, Methoxyacetylamino oder Propionylamino; gegebenenfalls im Phenylteil durch Hydroxy, Sulfo, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzoylamino; gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkoxycarbonylamino; gegebenenfalls im Phenylteil durch Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenoxy-carbonylamino; Amino; gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy, Cyano, Halogen, Sulfo, Sulfato, Phenyl

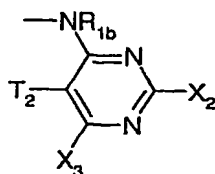
oder Sulfophenyl substituiertes N-C₁-C₄-Alkyl- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino, wie z.B. Methylamino, Aethylamino, N,N-Dimethylamino, N,N-Diethylamino, β-Cyanoethylamino, β-Hydroxyethylamino, N,N-Di-β-Hydroxyethylamino, β-Sulfoethylamino, γ-Sulfo-n-propylamino, β-Sulfatoethylamino, N-Ethyl-N-(3-Sulfobenzyl)-amino, N-(β-Sulfoethyl)-N-benzylamino; Cyclohexylamino; gegebenenfalls im Phenylteil durch Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy, Halogen oder Sulfo substituiertes N-Phenylamino oder N-C₁-C₄-Alkyl-N-phenylamino; C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, z.B. Methoxy- oder Ethoxycarbonyl; Trifluoromethyl; Nitro; Cyano; Halogen, worunter generell z.B. Fluor, Brom oder insbesondere Chlor zu verstehen ist; Ureido; Hydroxy; Carboxy; Sulfo; Sulfomethyl; Carbamoyl; Carbamido; Sulfamoyl; gegebenenfalls im Phenylteil durch Sulfo oder Carboxy substituiertes N-Phenylsulfamoyl oder N-C₁-C₄-Alkyl-N-phenylsulfamoyl; Methyl- oder Aethylsulfonyl.

Ein in D₁, D₂ und D₃ enthaltener faserreaktiver Rest und die Reste Z₁ und Z₂ entsprechen z.B. der Formel (3a), (3b), (3c), (3d), (3e), (3f) oder (3g)

- | | |
|---|-------|
| -SO ₂ -Y | (3a), |
| -NH-CO-(CH ₂) _l -SO ₂ -Y | (3b), |
| -CONR ₂ -(CH ₂) _m -SO ₂ -Y | (3c), |
| -NH-CO-CH(Hal)-CH ₂ -Hal | (3d), |
| -NH-CO-C(Hal)=CH ₂ | (3e), |



(3f) oder



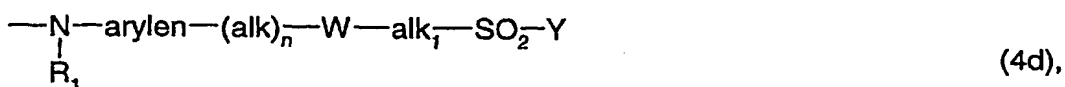
(3g),

worin

Hal Chlor oder Brom ist,

X₁ Halogen, 3-Carboxypyridin-1-yl oder 3-Carbamoylpyridin-1-yl bedeutet,

T₁ unabhängig die Bedeutung von X₁ hat, für einen nicht-faserreaktiven Substituenten oder für einen faserreaktiven Rest der Formel (4a), (4b), (4c), (4d), (4e) oder (4f)



steht, worin

R₁, R_{1a} und R_{1b} unabhängig voneinander je Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl sind,

R₂ Wasserstoff, gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy oder Cyano

substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder einen Rest $\begin{array}{c} \text{R}_3 \\ | \\ \text{---alk---SO}_2\text{---Y} \end{array}$ bedeutet,

R₃ Wasserstoff, Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkanoyloxy, Carbamoyl oder die Gruppe -SO₂-Y ist,

alk und alk₁ unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes C₁-C₆-Alkylen sind,

arylen einen unsubstituierten oder durch Sulfo, Carboxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituierten Phenylen- oder Naphthylenrest bedeutet,

Q ein Rest -O- oder -NR₁-, worin R₁ die oben angegebene Bedeutung hat, ist,

W für eine Gruppe -SO₂-NR₂-, -CONR₂- oder -NR₂CO- steht, worin R₂ die oben angegebene Bedeutung hat,

Y Vinyl oder einen Rest -CH₂-CH₂-U bedeutet und U eine alkalisch abspaltbare Gruppe ist,

Y₁ für eine Gruppe -CH(Hal)-CH₂-Hal oder -C(Hal)=CH₂ steht und Hal Chlor oder Brom bedeutet, und

l und m unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 1 bis 6 und n die Zahl 0 oder 1 sind, und

X₂ Halogen oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl,

X₃ Halogen oder C₁-C₄-Alkyl und

T₂ Wasserstoff, Cyano oder Halogen bedeuten.

Als alkalisch abspaltbare Gruppe U kommt z.B. -Cl, -Br, -F, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OPO₃H₂, -OCO-C₆H₅, -OSO₂-C₁-C₄-Alkyl oder -OSO₂-N(C₁-C₄-Alkyl)₂ in Betracht. Bevorzugt ist U eine Gruppe der Formel -Cl, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OCO-C₆H₅ oder -OPO₃H₂, insbesondere -Cl oder -OSO₃H und besonders bevorzugt -OSO₃H.

Beispiele für geeignete Reste Y sind dementsprechend Vinyl, β-Brom- oder β-Chlorethyl, β-Acetoxyethyl, β-Benzoyloxyethyl, β-Phosphatoethyl, β-Sulfatoethyl und β-Thiosulfatoethyl. Y steht bevorzugt für Vinyl, β-Chlorethyl oder β-Sulfatoethyl und insbesondere für Vinyl oder β-Sulfatoethyl.

R₁, R_{1a} und R_{1b} stehen unabhängig voneinander je bevorzugt für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und besonders bevorzugt für Wasserstoff.

R₂ bedeutet vorzugsweise Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl und besonders bevorzugt Wasserstoff, Methyl oder Ethyl. Insbesondere bevorzugt ist R₂ Wasserstoff.

R₃ bedeutet bevorzugt Wasserstoff.

l und m stehen unabhängig voneinander bevorzugt für die Zahl 2, 3 oder 4 und besonders bevorzugt für die Zahl 2 oder 3.

Ganz besonders bevorzugt steht l für die Zahl 3 und m für die Zahl 2.

Für einen nicht-faserreaktiven Substituenten T₁ kommen z.B. die folgenden Reste in Betracht:

Hydroxy;

C₁-C₄-Alkoxy, wie beispielsweise Methoxy, Ethoxy, n- oder Isopropoxy, n-, sec.-, iso- oder tert.-Butoxy, insbesondere Methoxy oder Ethoxy; die genannten Reste sind unsubstituiert oder im Alkylteil substituiert, z.B. durch C₁-C₄-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo oder Carboxy; C₁-C₄-Alkylthio, wie beispielsweise Methylthio, Ethylthio, n- oder Isopropylthio oder n-Butylthio; die genannten Reste sind unsubstituiert oder im Alkylteil substituiert, z.B. durch C₁-C₄-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo oder Carboxy;

Amino;

N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₆-Alkylamino, vorzugsweise N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino; die genannten Reste sind unsubstituiert oder im Alkylteil substituiert, z.B. durch C₂-C₄-Alkanoylamino, C₁-C₄-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy, Cyano, Carbamoyl oder Sulfamoyl und gegebenenfalls im Alkylteil durch Sauerstoff unterbrochen; als Beispiele seien N-Methylamino, N-Ethylamino, N-Propylamino, N,N-Di-Methylamino oder N,N-Di-Ethylamino, N-β-Hydroxyethylamino, N,N-Di-β-Hydroxyethylamino, N-2-(β-Hydroxyethoxy)ethylamino, N-2-[2-(β-Hydroxyethoxy)ethoxy]ethylamino, N-β-Sulfatoethylamino, N-β-Sulfoethylamino, N-Carboxymethylamino, N-β-Carboxy-ethylamino, N-α,β-Dicarboxyethylamino, N-α,γ-Dicarboxypropylamino, N-Ethyl-N-β-Hydroxyethylamino oder N-Methyl-N-β-Hydroxyethylamino genannt;

C₅-C₇-Cycloalkylamino, wie z.B. Cyclohexylamino, welches sowohl die unsubstituierten wie auch die im Cycloalkylring z.B. durch C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, oder Carboxyl substituierten Reste umfasst;

Phenylamino oder N-C₁-C₄-Alkyl-N-phenylamino, welches sowohl die unsubstituierten wie auch die im Phenylring z.B. durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Alkanoylamino, Carboxy, Carbamoyl, Sulfo oder Halogen substituierten Reste umfasst, wie beispielsweise 2-, 3- oder 4-Chlorphenylamino, 2-, 3- oder 4-Methylphenylamino, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenylamino, 2-, 3- oder 4-Sulfophenylamino, Disulfophenylamino oder 2-, 3- oder 4-Carboxyphenylamino;

gegebenenfalls im Naphthylring z.B. durch Sulfo substituiertes Naphthylamino, vorzugsweise die durch 1 bis 3 Sulfogruppen substituierten Reste, wie beispielsweise 1- oder 2-Naphthylamino, 1-Sulfo-2-naphthylamino, 1,5-Disulfo-2-naphthylamino oder 4,8-Disulfo-2-naphthylamino; oder

gegebenenfalls im Phenylteil z.B. durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy, Sulfo oder Halogen substituiertes Benzylamino.

Als nicht-faserreaktiver Rest hat T_1 vorzugsweise die Bedeutung C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, Hydroxy, Amino, gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy, Sulfato oder Sulfo substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, Morpholino, gegebenenfalls im Phenylring durch Sulfo, Carboxy, Acetylamino, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenylamino oder N- C_1 - C_4 -Alkyl-N-phenylamino, worin das Alkyl gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiert ist oder gegebenenfalls durch 1 bis 3 Sulfogruppen substituiertes Naphthylamino.

Besonders bevorzugte nicht-faserreaktive Reste T_1 sind Amino, N-Methylamino, N-Ethylamino, N- β -Hydroxyethylamino, N-Methyl-N- β -Hydroxyethylamino, N-Ethyl-N- β -Hydroxyethylamino, N,N-Di- β -Hydroxyethylamino, Morpholino, 2-, 3- oder 4-Carboxyphenylamino, 2-, 3- oder 4-Sulfophenylamino oder N- C_1 - C_4 -Alkyl-N-phenylamino.

X_1 bedeutet bevorzugt Halogen, z.B. Fluor, Chlor oder Brom und insbesondere bevorzugt Chlor oder Fluor.

T_2 , X_2 und X_3 als Halogen bedeuten z.B. Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Chlor oder Fluor.

X_2 als C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl bedeutet z.B. Ethylsulfonyl oder Methylsulfonyl und insbesondere Methylsulfonyl.

X_3 als C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet z.B. Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso- oder tert.-Butyl und insbesondere Methyl.

X_2 und X_3 sind bevorzugt unabhängig voneinander Chlor oder Fluor.

T_2 bedeutet bevorzugt Cyano oder Chlor.

Hal bedeutet vorzugsweise Brom.

Bei alk und alk_1 handelt es sich unabhängig voneinander z.B. um einen Methylen-, Ethylen-, 1,3-Propylen-, 1,4-Butylen-, 1,5-Pentylen- oder 1,6-Hexylenrest oder deren verzweigte Isomere.

Bevorzugt stehen alk und alk₁ unabhängig voneinander je für einen C₁-C₄-Alkylrest und insbesondere bevorzugt für einen Ethylenrest oder Propylenrest.

arylen ist vorzugsweise ein unsubstituierter oder z.B. durch Sulfo, Methyl, Methoxy oder Carboxy substituierter 1,3- oder 1,4-Phenylrest und besonders bevorzugt ein unsubstituierter 1,3- oder 1,4-Phenylrest.

Q steht vorzugsweise für -NH- oder -O- und insbesondere bevorzugt für -O-.

W bedeutet bevorzugt eine Gruppe der Formel -CONH- oder -NHCO-, insbesondere eine Gruppe der Formel -CONH-.

n steht bevorzugt für die Zahl 0.

Die Reaktivreste der Formeln (4a) bis (4f) sind vorzugsweise solche, worin W eine Gruppe der Formel -CONH-, R₁, R₂ und R₃ je Wasserstoff, Q der Rest -O- oder -NH-, alk und alk₁ unabhängig voneinander je Ethylen oder Propylen, arylen unsubstituiertes oder durch Methyl, Methoxy, Carboxy oder Sulfo substituiertes Phenyl, Y Vinyl oder β -Sulfatoethyl, Y₁ -CHBr-CH₂Br oder -CBr=CH₂ und n die Zahl 0 bedeuten.

In einer besonderen Ausführungsform handelt es sich bei T₁ im Rest der Formel (3f) um einen faserreaktiven Rest der Formel (4a), (4b), (4c), (4d), (4e) oder (4f), wobei die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

Ein in D₁, D₂ und D₃ enthaltener faserreaktiver Rest und die Reste Z₁ und Z₂ entsprechen bevorzugt einem Rest der oben genannten Formel (3a), (3b), (3c), (3d), (3e) oder (3f), worin Y Vinyl, β -Chlorethyl oder β -Sulfatoethyl,

Hal Brom,

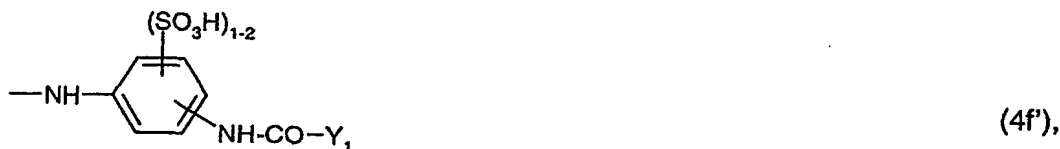
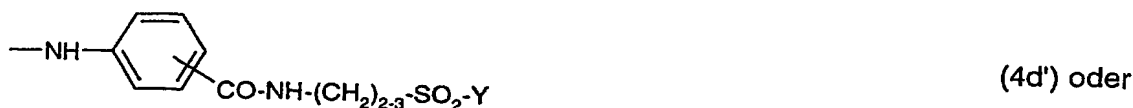
R₂ und R_{1a} Wasserstoff,

l und m unabhängig voneinander die Zahl 2 oder 3,

X₁ Fluor oder Chlor,

T₁ C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Hydroxy, Amino, gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy, Sulfato oder Sulfo substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino, Morpholino,

gegebenenfalls im Phenylring durch Sulfo, Carboxy, Acetylamino, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenylamino oder N-C₁-C₄-Alkyl-N-phenylamino, worin das Alkyl gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiert ist, oder gegebenenfalls durch 1 bis 3 Sulfogruppen substituiertes Naphthylamino sind, oder T₁ für einen faserreaktiven Rest der Formel (4a'), (4b'), (4c'), (4d') oder (4f')



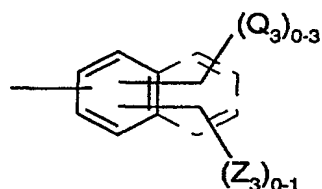
insbesondere (4b'), (4c') oder (4d'), steht, worin Y die oben angegebene Bedeutung hat, und Y₁ für eine Gruppe -CH(Br)-CH₂-Br oder -C(Br)=CH₂ steht.

Im Fall der Reste der Formeln (4a') und (4b') ist Y bevorzugt β-Chlorethyl. Im Fall der Reste der Formeln (4c') und (4d') ist Y bevorzugt Vinyl oder β-Sulfatoethyl.

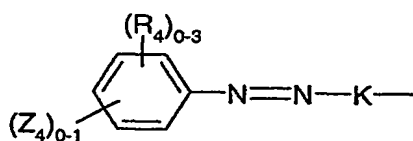
D₁, D₂ und D₃ unabhängig voneinander als Reste einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe bedeuten z.B. Phenyl oder Naphthyl, welches unsubstituiert oder substituiert ist z.B. durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Sulfo, Nitro, Carboxy oder einen faserreaktiven Rest der Formel (3a), (3b), (3c), (3d), (3e), (3f) oder (3g), wobei für die genannten faserreaktiven Reste die oben aufgeführten Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

D₁, D₂ und D₃ unabhängig voneinander als Reste einer gegebenenfalls substituierten Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe schliessen auch Monoazo-Reste mit ein. Geeignete Monoazo-Reste sind z.B. solche der Formel (11) oder (12) aus der US-A-6 160 101 und entsprechen vorzugsweise den Resten der Formel (12a), (12b), (12c), (12d), (12e), (12f), (12g), (12h), (12i) oder (12j) aus dem vorbezeichneten Dokument.

Bevorzugt entsprechen die Reste D₁, D₂ und D₃ unabhängig voneinander je einem Rest der Formel (5) oder (6)



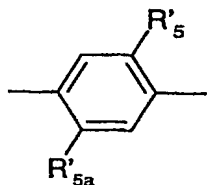
(5) oder



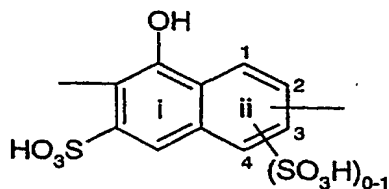
(6),

worin

K für den Rest einer Kupplungskomponente der Formel (7a) oder (7b)



(7a) oder



(7b)

und

Z₃ und Z₄ unabhängig voneinander für einen Rest der oben genannten Formel (3a), (3b), (3c), (3d), (3e) oder (3f) stehen, worin

R_{1a} und R_2 Wasserstoff sind,

Hal Brom bedeutet,

Y Vinyl, β -Chlorethyl oder β -Sulfatoethyl ist,

T_1 für C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, Hydroxy, Amino, gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy, Sulfato oder Sulfo substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, Morpholino, gegebenenfalls im Phenylring durch Sulfo, Carboxy, Acetylamino, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenylamino oder N- C_1 - C_4 -Alkyl-N-phenylamino, worin das Alkyl gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiert ist, gegebenenfalls durch 1 bis 3 Sulfogruppen substituiertes Naphthylamino, oder für einen faserreaktiven Rest der Formel (4b'), (4c') oder (4d') steht und Y die oben angegebenen Bedeutungen hat,

X_1 Chlor oder Fluor, vorzugsweise Chlor, ist,

m und l unabhängig voneinander die Zahl 2 oder 3 bedeuten,

$(R_4)_{0-3}$ und $(Q_3)_{0-3}$ unabhängig voneinander für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Carboxy und Sulfo stehen,

R'_5 Wasserstoff, Sulfo oder gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy oder Sulfato substituiertes C_1 - C_4 -Alkoxy ist, und

R'_{5a} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Ureido oder einen Rest der Formel (3f) steht, worin für die Reste R_{1a} , T_1 und X_1 die oben angegebenen Bedeutungen gelten.

Als C_1 - C_4 -Alkyl kommt für R_4 , R'_{5a} , Q_1 , Q_2 und Q_3 unabhängig voneinander z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl oder Isobutyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl und insbesondere Methyl, in Betracht.

Als C_1 - C_4 -Alkoxy kommt für R_4 , R'_5 , R'_{5a} , Q_1 , Q_2 und Q_3 unabhängig voneinander z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy oder Isobutoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy und insbesondere Methoxy, in Betracht. R'_5 ist unsubstituiert oder gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy oder Sulfato substituiert.

Als Halogen kommen für R_4 und Q_1 , Q_2 und Q_3 unabhängig voneinander z.B. Fluor, Chlor oder Brom, vorzugsweise Chlor oder Brom und insbesondere Chlor, in Betracht.

Als C₂-C₄-Alkanoylamino kommt für R'_{5a} z.B. Acetylamino oder Propionylamino, insbesondere Acetylamino, in Betracht.

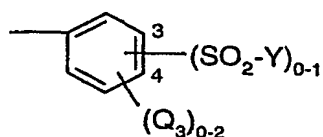
Als Rest der Formel (3f) kommt für R'_{5a} vorzugsweise ein Rest in Betracht, worin R_{1a} Wasserstoff,

T₁ Amino, gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy, Sulfato oder Sulfo substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino, Morpholino, gegebenenfalls im Phenylring durch Sulfo, Carboxy, Acetylamino, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenylamino oder N-C₁-C₄-Alkyl-N-phenylamino, worin das Alkyl gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiert ist oder gegebenenfalls durch 1 bis 3 Sulfogruppen substituiertes Naphthylamino, und

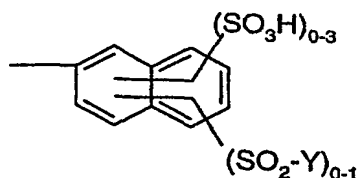
X₁ Fluor oder Chlor bedeuten.

Im Rest der Kupplungskomponente der Formel (7b) ist die Sulfogruppe im Ring ii vorzugsweise in 3 oder 4-Position gebunden. Enthält der Ring ii eine Sulfogruppe, so ist der Rest der Formel (7b) bevorzugt in 1, 2 oder 3-Position am Ring ii gebunden. Ist im Ring ii keine Sulfogruppe vorhanden, so ist der Rest der Formel (7b) bevorzugt in 2 oder 3-Position am Ring ii gebunden

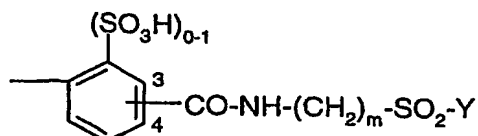
Besonders bevorzugt entsprechen die Reste D₁, D₂ und D₃ unabhängig voneinander je einem Rest der Formel (5a), (5b), (5c), (5d), (5e) oder (6a)



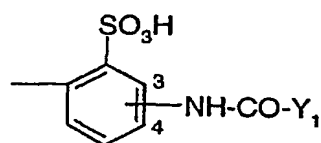
(5a),



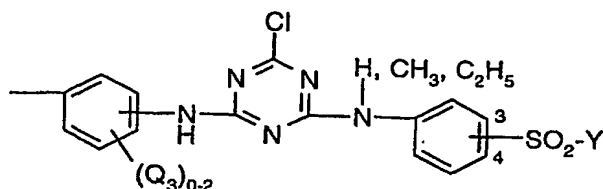
(5b),



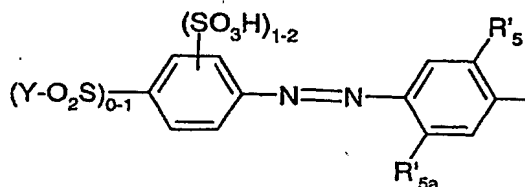
(5c),



(5d),



(5e) oder



(6a),

worin

R'_5 für Wasserstoff, Sulfo oder gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy oder Sulfato substituiertes Ethoxy steht,

R'_{5a} Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Acetylamino, Propionylamino oder Ureido ist,

$(Q_3)_{0-2}$ für 0 bis 2 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy und Sulfo, insbesondere Methyl, Methoxy und Sulfo, steht, Y_1 für eine Gruppe $-CH(Br)-CH_2-Br$ oder $-C(Br)=CH_2$ steht,

Y Vinyl, β -Chlorethyl oder β -Sulfatoethyl, insbesondere Vinyl oder β -Sulfatoethyl ist, und m die Zahl 2 oder 3, insbesondere 2, bedeutet.

Die Zahlen in den Resten der Formeln (5a), (5c), (5d) und (5e) kennzeichnen die möglichen Bindungspositionen des faserreaktiven Rests.

Bevorzugt bedeuten D_1 , D_2 und D_3 unabhängig voneinander jeweils einen Rest der Formel (5a), (5b) oder (6a), insbesondere der Formel (5a).

Die Reste D_1 , D_2 und D_3 im Farbstoff der Formel (1a) sind identisch oder nicht identisch.

Bevorzugt enthalten mindestens zwei der Reste D_1 , D_2 und D_3 im Farbstoff der Formel (1a) einen faserreaktiven Rest.

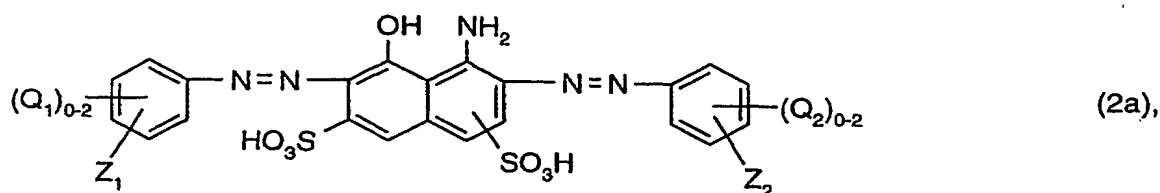
Reaktivfarbstoffe der Formel (2) sind ebenfalls bekannt und beispielsweise in der DE-A-960 534, EP-A-0 063 276, EP-A-0 122 600, DE-A-31 13 989, US-A-2 657 205, US-A-4 257 770, US-A-4 754 023 und US-A-5 989 298 beschrieben.

Bevorzugt enthält der Reaktivfarbstoff der Formel (2) zwei faserreaktive Rest Z_1 und Z_2 .

D_4 und D_5 im Farbstoff der Formel (2) sind vorzugsweise Phenylreste.

In einer interessanten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Reste Z_1 und Z_2 im Reaktivfarbstoff der Formel (2) unterschiedlich. Beispielsweise bedeutet einer der Reste Z_1 und Z_2 einen faserreaktiven Rest der Formel (3a) und der andere der Reste Z_1 und Z_2 einen faserreaktiven Rest der Formel (3f), wobei für die genannten Reste die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

Bevorzugt als Reaktivfarbstoff der Formel (2) ist ein Farbstoff der Formel



worin

$(Q_1)_{0-2}$ und $(Q_2)_{0-2}$ unabhängig voneinander für 0 bis 2 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy und Sulfo, insbesondere Methyl, Methoxy und Sulfo, stehen, und Z_1 und Z_2 die oben genannten Bedeutungen und Bevorzugungen haben.

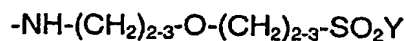
Bevorzugt bedeuten die Reste Z_1 und Z_2 unabhängig voneinander einen Rest der Formel (3a), (3b), (3c) oder (3f), insbesondere (3a), (3c) oder (3f), worin Y Vinyl, β -Chlorethyl oder β -Sulfatoethyl,

R_2 und R_{1a} Wasserstoff,

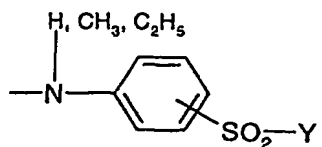
l und m unabhängig voneinander die Zahl 2 oder 3,

X_1 Fluor oder Chlor, insbesondere Chlor, sind, und

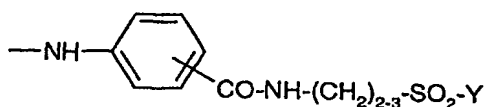
T_1 für einen faserreaktiven Rest der Formel (4b'), (4c') oder (4d')



(4b'),



(4c') oder



(4d'),

insbesondere (4b') oder (4c') und ganz besonders (4b'), steht, worin Y die oben angegebene Bedeutung hat.

Bevorzugt sind Farbstoffmischungen, die einen Farbstoff der Formel (1a) zusammen mit einem Farbstoff der Formel (2a) enthalten, worin

D₁, D₂ und D₃ unabhängig voneinander je einen Rest der oben genannten Formel (5a), (5b) oder (6a), insbesondere (5a), bedeuten, worin

R'₅ für Wasserstoff, Sulfo oder gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy oder Sulfato substituiertes Ethoxy steht,

R'_{5a} Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Acetylamino, Propionylamino oder Ureido ist,

(Q₁)₀₋₂, (Q₂)₀₋₂ und (Q₃)₀₋₂ unabhängig voneinander für 0 bis 2 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und Sulfo, insbesondere Methyl, Methoxy und Sulfo, stehen,

Y Vinyl oder β-Sulfatoethyl bedeutet, und

Z₁ und Z₂ unabhängig voneinander einen Rest der oben genannten Formel (3a), (3b), (3c), (3d), (3e) oder (3f), insbesondere (3a), (3c) oder (3f), bedeuten, worin

Y Vinyl, β-Chlorethyl oder β-Sulfatoethyl,

R_{1a} und R₂ Wasserstoff,

l und m unabhängig voneinander die Zahl 2 oder 3,

X₁ Fluor oder Chlor, insbesondere Chlor, und

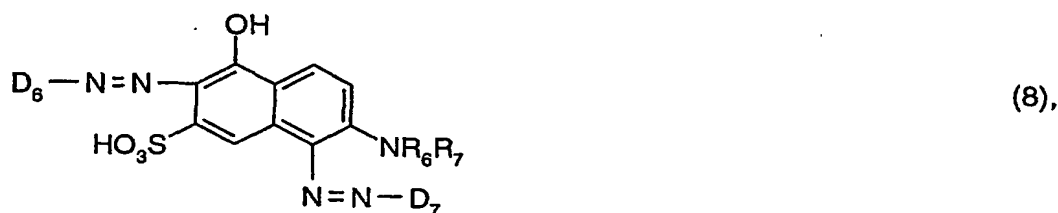
T₁ für einen faserreaktiven Rest der oben genannten Formel (4b'), (4c') oder (4d'),

vorzugsweise (4b') oder (4c') und insbesondere (4b'), stehen, worin Y die oben angegebene Bedeutung hat.

Die Reaktivfarbstoffe der Formeln (1) und (2) in den erfindungsgemässen Farbstoffmischungen enthalten Sulfogruppen, welche jeweils entweder in Form der freien, Sulfosäure oder vorzugsweise als deren Salz, z.B. als Natrium-, Lithium-, Kalium-, Ammoniumsalz oder als Salz eines organischen Amins, z.B. als Triethanolammoniumsalz, vorliegen. Die Reaktivfarbstoffe der Formeln (1) und (2) und somit auch die Farbstoffgemische können weitere Zusätze, z.B. Kochsalz oder Dextrin, enthalten.

Die Farbstoffe der Formeln (1) und (2) liegen in dem Farbstoffgemisch z.B. im Gewichtsverhältnis von 1:99 bis 99:1, vorzugsweise 5:95 bis 95:5 und besonders bevorzugt 10:90 bis 90:10, vor.

Eine interessante Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft Farbstoffmischungen, die Farbstoffe der Formeln (1) und (2) zusammen mit einem Farbstoff der Formel



enthält, worin

R_6 und R_7 unabhängig voneinander je Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten, und D_6 und D_7 unabhängig voneinander je den Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe bedeuten.

Für die Reste D_6 und D_7 gelten unabhängig voneinander z.B. die oben für D_1 , D_2 und D_3 angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen. Bevorzugt bedeuten die Reste D_6 und D_7 unabhängig voneinander einen Rest der oben genannten Formel (5), worin die Variablen die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben. Besonders bevorzugt enthält jeder der Reste D_6 und D_7 als Rest der oben genannten Formel (5) einen faserreaktiven Rest Z_3 .

Für die Reste R_6 und R_7 gelten unabhängig voneinander z.B. die oben für R_1 , R_{1a} und R_{1b} angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen.

Die Farbstoffe der Formel (8) sind bekannt und z.B. in der WO-A-00/06652 beschrieben.

Die erfindungsgemässen Farbstoffgemische können z.B. durch Mischung der Einzelfarbstoffe hergestellt werden. Dieser Mischprozess erfolgt z.B. in geeigneten Mühlen, z.B. Kugel- oder Stiftmühlen, sowie in Knetern oder Mixern.

Die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen eignen sich zum Färben und Bedrucken der verschiedensten Materialien, insbesondere hydroxylgruppenhaltigen oder stickstoffhaltigen Fasermaterialien. Beispiele sind Papier, Seide, Leder, Wolle, Polyamidfasern und Polyurethane sowie insbesondere cellulosehaltige Fasermaterialien aller Art. Solche Fasermaterialien sind beispielsweise die natürliche Cellulosefaser, wie Baumwolle, Leinen und Hanf, sowie Zellstoff und regenerierte Cellulose. Die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen sind auch zum Färben oder Bedrucken von hydroxylgruppenhaltigen Fasern geeignet, die in Mischgeweben enthalten sind, z.B. von Gemischen aus Baumwolle mit Polyesterfasern oder Polyamidfasern.

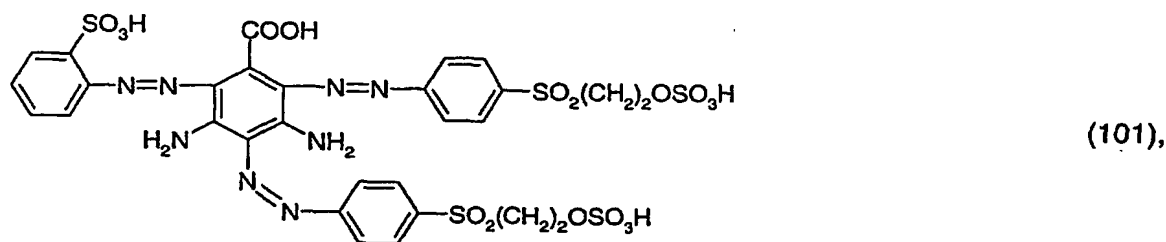
Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung stellt somit die Verwendung der erfindungsgemässen Farbstoffmischungen zum Färben oder Bedrucken von hydroxylgruppenhaltigen oder stickstoffhaltigen, insbesondere baumwollhaltigen Fasermaterialien dar.

Die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen lassen sich auf verschiedene Weise auf das Fasermaterial applizieren und auf der Faser fixieren, insbesondere in Form von wässrigen Farbstofflösungen und -druckpasten. Sie eignen sich sowohl für das Ausziehverfahren als auch zum Färben nach dem Foulardverfahren, können bei niedrigen Färbetemperaturen eingesetzt werden und erfordern bei Pad-Steam-Verfahren nur kurze Dämpfzeiten. Die Fixiergrade sind hoch, und die nicht fixierten Anteile können leicht ausgewaschen werden, wobei die Differenz zwischen Ausziehgrad und Fixiergrad bemerkenswert klein, d.h. der Seifeverlust sehr gering ist. Die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen eignen sich auch zum Druck, vor allem auf Baumwolle, ebenso aber auch zum Bedrucken von stickstoffhaltigen Fasern, z.B. von Wolle, Seide oder Wolle enthaltenden Mischgeweben.

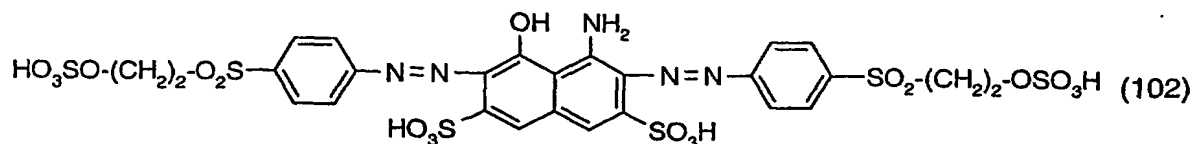
Die mit den erfindungsgemässen Farbstoffmischungen hergestellten Färbungen und Drucke besitzen eine hohe Farbstärke und eine hohe Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität, sowohl in saurem als auch in alkalischem Bereich, weiterhin eine gute Lichtechtheit und sehr gute Nassechtheitseigenschaften, wie Wasch-, Wasser-, Seewasser-, Überfärbe- und Schweissechtheiten. Es werden faser- und flächenegale Färbungen erhalten.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben, Teile sind Gewichtsteile, und Prozentangaben beziehen sich auf Gew.-%, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile stehen zu Volumenteilen im Verhältnis von Kilogramm zu Liter.

Beispiel 1: In ein Färbebad, welches 0,9 Teile des Farbstoffs der Formel

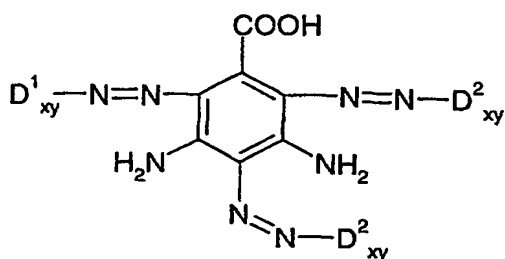


5,1 Teile des Farbstoffs der Formel



und 60 Teile Natriumchlorid in 1000 Teilen Wasser enthält, geht man bei einer Temperatur von 60°C mit 100 Teilen eines Baumwollgewebes ein. Nach 45 Minuten bei 60°C werden 20 Teile kalziniertes Soda zugegeben. Die Temperatur des Färbebades wird weitere 45 Minuten bei 60°C gehalten. Danach wird das gefärbte Gewebe in üblicher Weise gespült und getrocknet. Man erhält eine schwarze Färbung mit guten Echtheitseigenschaften.

Beispiele 2 bis 69: Verfährt man wie in Beispiel 1 angegeben, verwendet jedoch an Stelle von 0,9 Teilen des Farbstoffs der Formel (101) die gleiche Menge des Farbstoffs der allgemeinen Formel



worin D¹_{xy} und D²_{xy} jeweils den in Tabelle 1 aufgeführten Resten entsprechen und diesen Resten die in Tabelle 2 genannten Bedeutungen zukommen, so erhält man ebenfalls schwarze Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften.

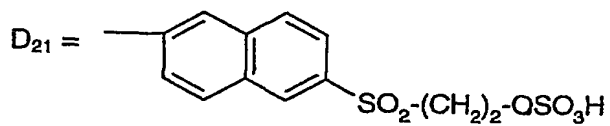
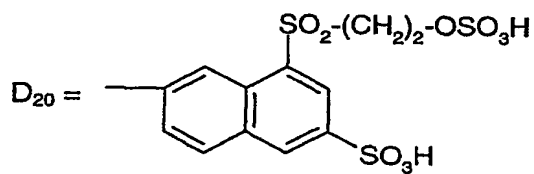
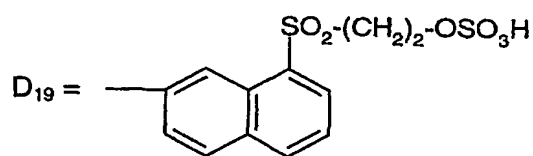
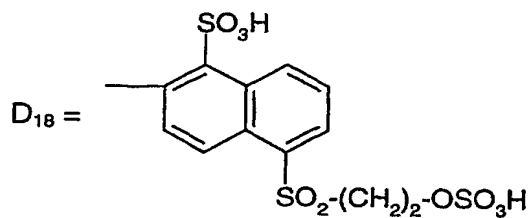
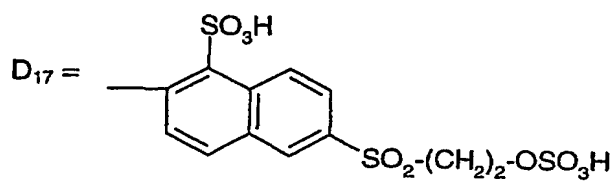
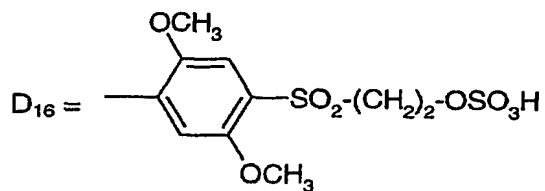
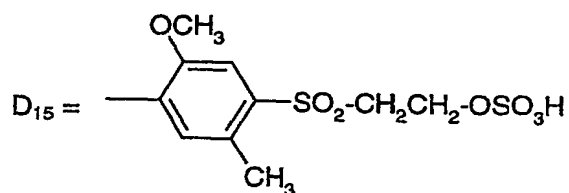
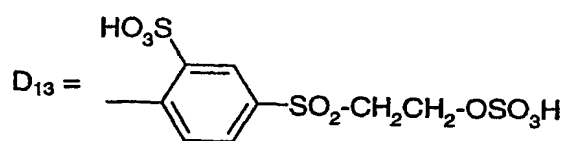
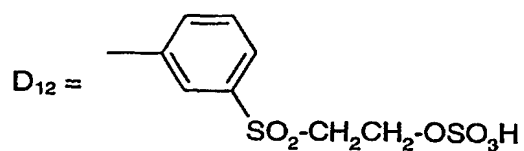
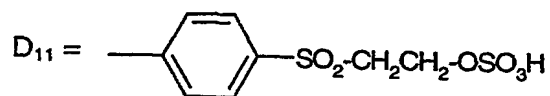
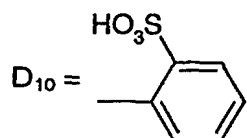
Tabelle 1:

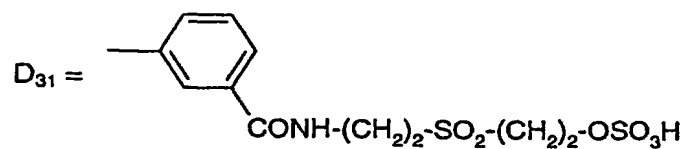
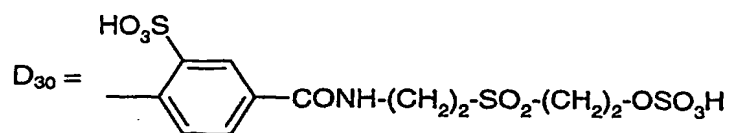
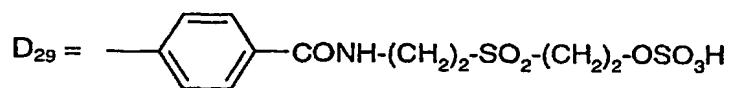
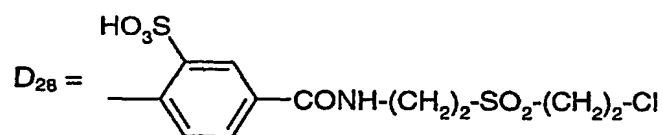
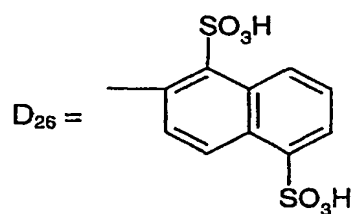
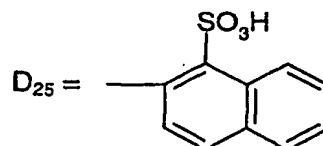
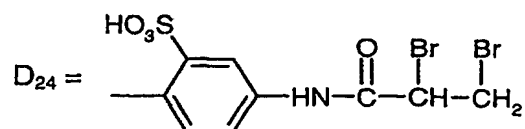
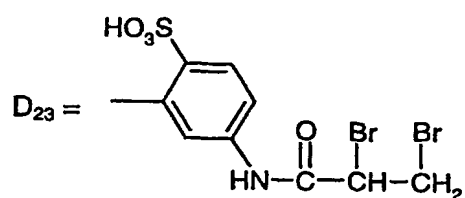
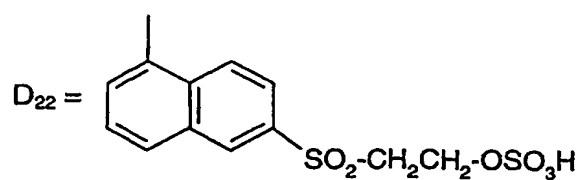
Bsp.	D ¹ _{xy}	D ² _{xy}	Bsp.	D ¹ _{xy}	D ² _{xy}
2	D ₁₀	D ₁₂	36	D ₁₀	D ₂₀
3	D ₁₃	D ₁₁	37	D ₁₀	D ₂₁
4	D ₁₃	D ₁₂	38	D ₁₀	D ₂₂
5	D ₁₀	D ₁₃	39	D _{34a}	D ₁₃
6	D ₁₀	D ₂₄	40	D _{34b}	D ₁₃
7	D ₁₀	D ₂₇	41	D _{34c}	D ₁₃
8	D ₁₀	D ₂₈	42	D _{34d}	D ₁₃
9	D ₁₀	D ₂₉	43	D _{34e}	D ₁₃
10	D ₁₀	D ₃₀	44	D _{34f}	D ₁₃
11	D ₁₀	D ₃₁	45	D _{34g}	D ₁₃
12	D ₁₀	D ₃₂	46	D _{34h}	D ₁₃
13	D ₁₀	D ₃₃	47	D _{34i}	D ₁₃
14	D ₁₀	D ₁₄	48	D _{34j}	D ₁₃
15	D ₁₀	D ₁₅	49	D _{34k}	D ₁₃
16	D ₁₀	D ₁₆	50	D _{34l}	D ₁₃
17	D ₁₀	D ₂₃	51	D _{34m}	D ₁₃

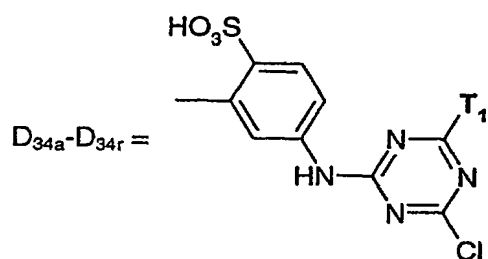
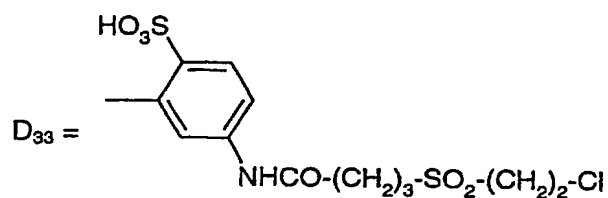
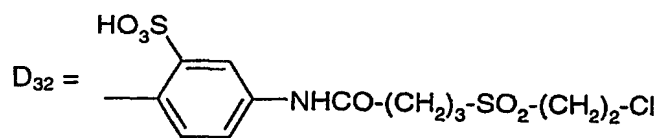
18	D ₂₅	D ₁₁	52	D _{34n}	D ₁₃
19	D ₂₆	D ₁₂	53	D _{34o}	D ₁₃
20	D ₂₅	D ₁₃	54	D _{34p}	D ₁₃
21	D ₂₅	D ₂₄	55	D _{34q}	D ₁₃
22	D ₂₅	D ₂₇	56	D _{34r}	D ₁₃
23	D ₂₅	D ₂₈	57	D ₃₅	D ₁₃
24	D ₂₅	D ₂₉	58	D ₃₆	D ₁₃
25	D ₂₅	D ₃₀	59	D ₃₇	D ₁₃
26	D ₂₅	D ₃₁	60	D ₃₅	D ₁₁
27	D ₂₅	D ₁₄	61	D ₃₆	D ₁₁
28	D ₂₅	D ₁₅	62	D ₃₇	D ₁₁
29	D ₂₅	D ₁₆	63	D _{34a}	D ₁₁
30	D ₂₅	D ₂₃	64	D _{34e}	D ₁₁
31	D ₂₆	D ₁₁	65	D _{34f}	D ₁₁
32	D ₃₈	D ₁₁	66	D _{34g}	D ₁₁
33	D ₁₀	D ₁₇	67	D _{34h}	D ₁₁
34	D ₁₀	D ₁₈	68	D ₃₉	D ₁₃
35	D ₁₀	D ₁₉	69	D ₃₉	D ₁₁

Tabelle 2:

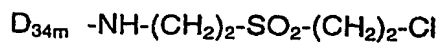
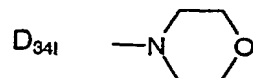
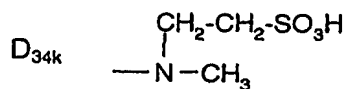
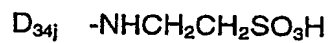
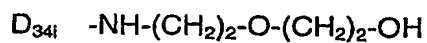
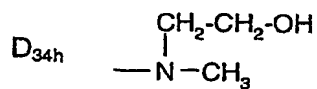
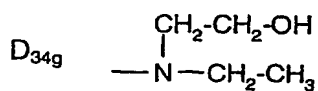
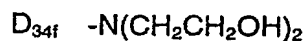
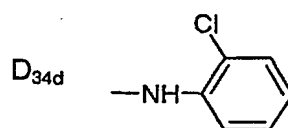
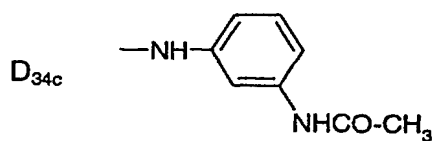
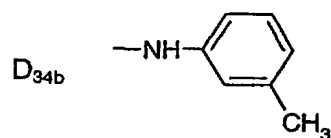
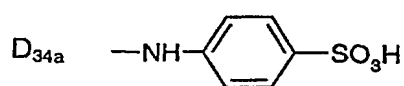
D_{xy}

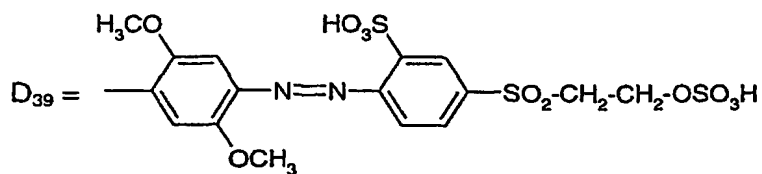
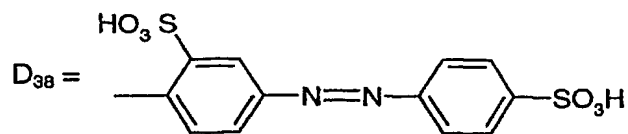
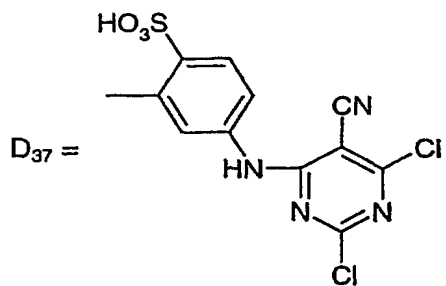
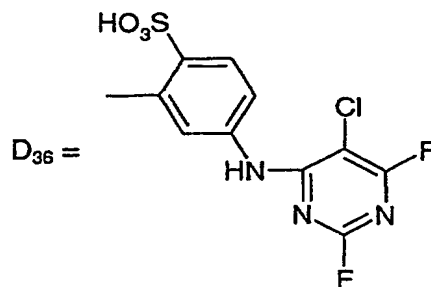
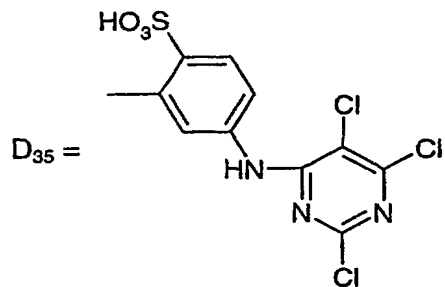
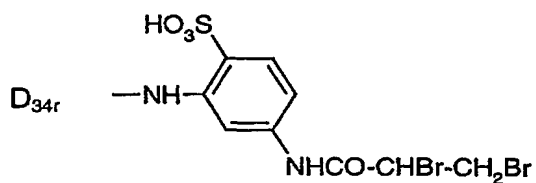
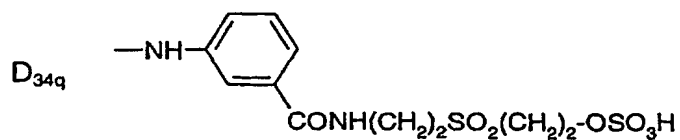
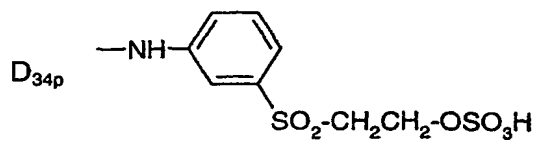
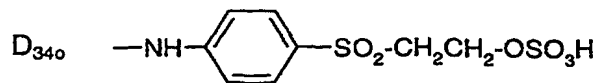
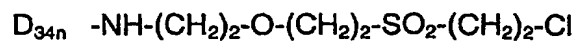






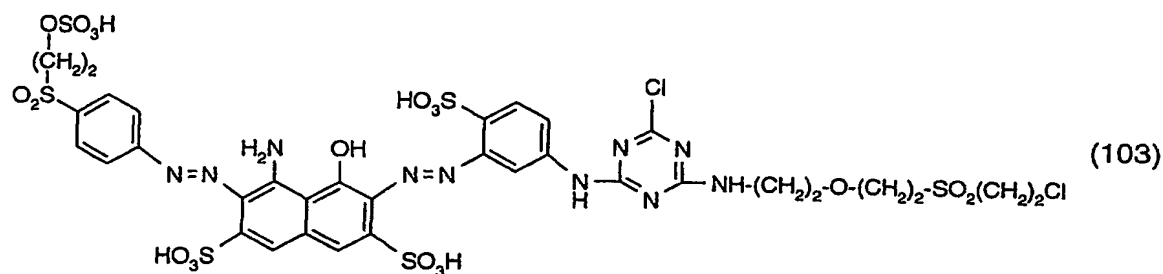
$T_1:$



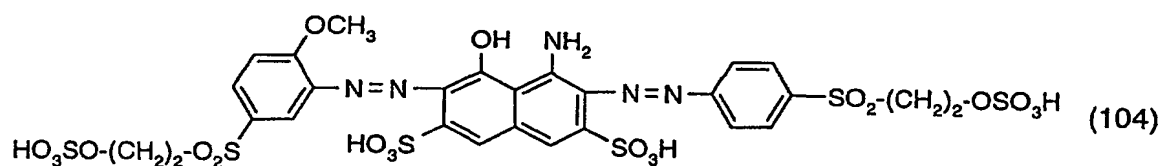


Beispiele 70 bis 76: Verfährt man wie in Beispiel 1 angegeben, verwendet jedoch an Stelle von 5,1 Teilen des Farbstoffs der Formel (102) die gleiche Menge eines Farbstoffs der nachstehend angegebenen Formeln, so erhält man ebenfalls schwarze Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften.

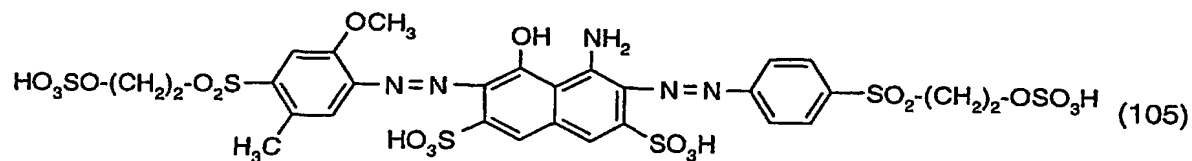
70



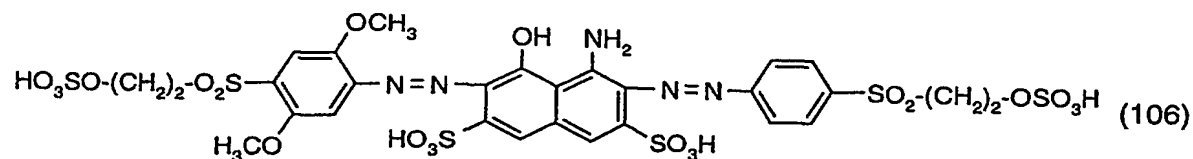
71



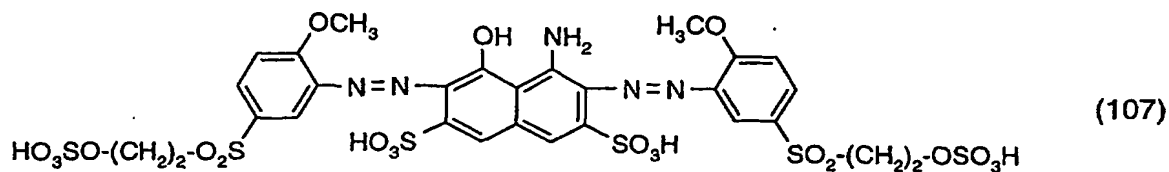
72



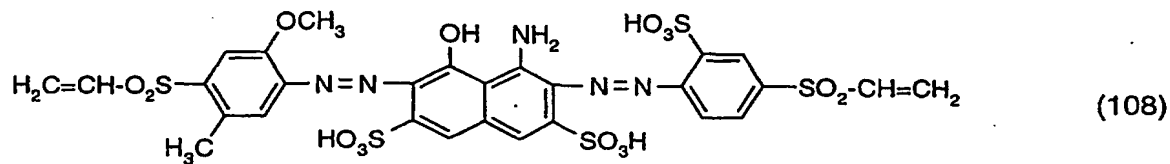
73



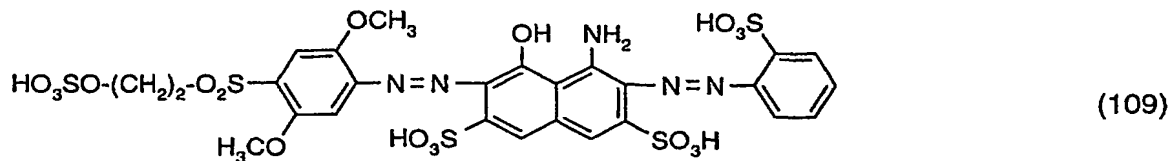
74



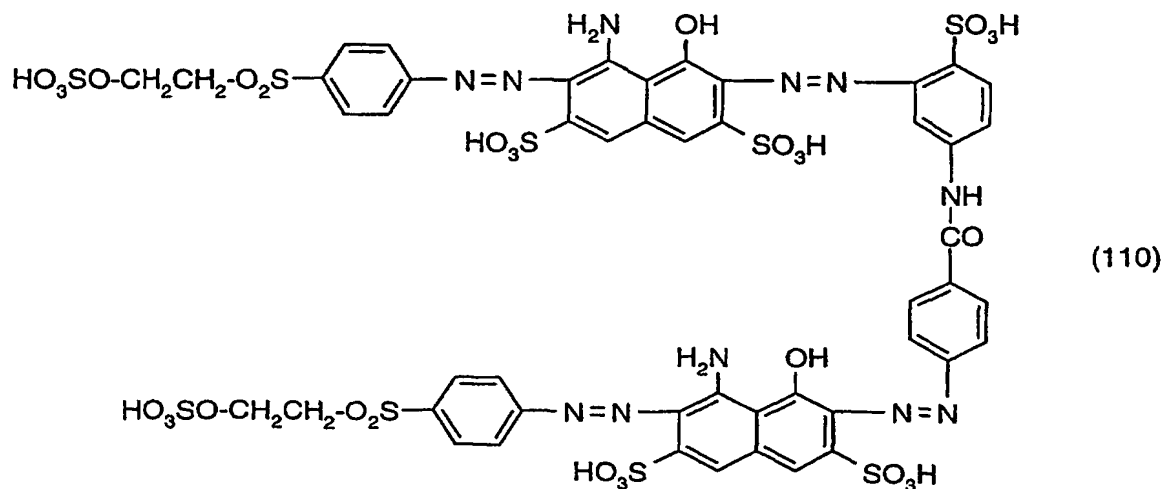
75



76



Beispiel 77: In ein Färbebad, welches 1,2 Teile des Farbstoffs der Formel (102), 1,2 Teile des Farbstoffs der Formel (101), 3,6 Teile des Farbstoffs der Formel

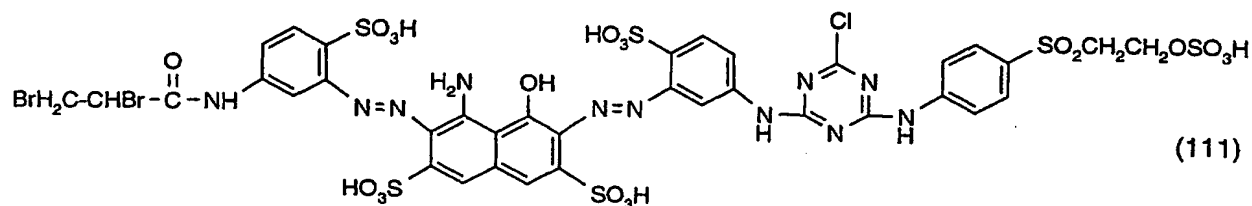


und 30 Teile Natriumchlorid in 1000 Teilen Wasser enthält, geht man bei einer Temperatur von 30°C mit 100 Teilen eines Baumwollgewebes ein. Die Temperatur des Färbebades wird innerhalb von 30 Minuten auf 90°C erhöht und weitere 45 Minuten gehalten. Anschliessend

wird die Temperatur innerhalb von ca. 15 Minuten auf 70°C gesenkt, es werden 15 Teile kalziniertes Soda zugegeben, und die Temperatur des Färbebades wird weitere 45 Minuten bei 70°C gehalten. Danach wird das gefärbte Gewebe in üblicher Weise gespült und getrocknet. Man erhält eine dunkle marineblaue Färbung mit guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 78:

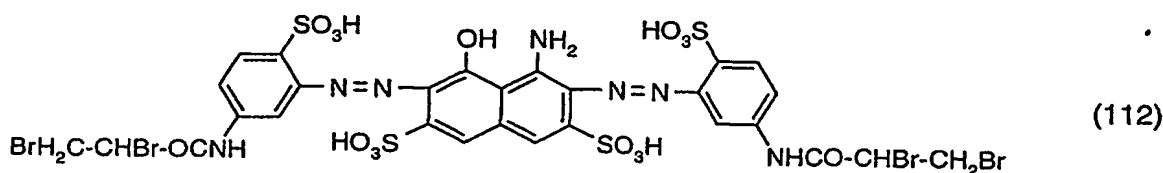
In ein Färbepad, welches 2,7 Teile des Farbstoffs der Formel (102), 0,9 Teile des Farbstoffs der Formel (101), 2,4 Teile des Farbstoffs der Formel



und 90 Teile Natriumchlorid in 1000 Teilen Wasser enthält, geht man bei einer Temperatur von 30°C mit 100 Teilen eines Baumwollgewebes ein. Die Temperatur des Färbebades wird 20 Minuten gehalten und dann innerhalb von ca. 40 Minuten auf 80°C erhöht. Anschliessend werden 20 Teile kalziniertes Soda zugegeben, und die Temperatur des Färbebades wird weitere 45 Minuten bei 80°C gehalten. Danach wird das gefärbte Gewebe in üblicher Weise gespült und getrocknet. Man erhält eine dunkle marineblaue Färbung mit guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 79: 10 g Wollgewebe werden in einem Laborfärbeapparat mit folgender Flotte gefärbt:

- 0,2 g Natriumacetat,
- 0,5 g 80%-ige Essigsäure,
- 0,2 g eines handelsüblichen Egalisierungsmittels (Albegal B®),
- 0,36 g des blaufärbenden Farbstoffs der Formel



0,04 g des orangefärbenden Farbstoffs der Formel (101) und 200 ml Wasser.

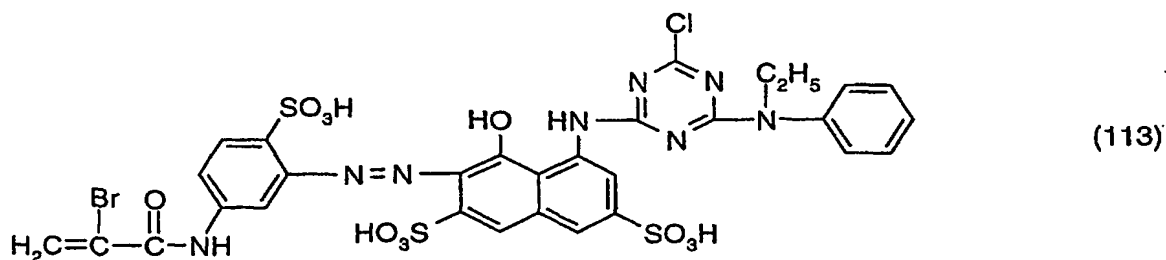
Der pH der Flotte beträgt 4,5. Das Textil wird in der Färbeflotte 5 min bei 40°C behandelt, anschliessend mit einer Aufheizrate von 1°/min auf Kochtemperatur (98°C) erwärmt und 90 Minuten bei dieser Temperatur gefärbt. Nach dem Abkühlen der Flotte auf 80°C wird die Färbung wie üblich gespült und fertiggestellt. Man erhält eine faser- und flächenegale schwarze Färbung mit guten Echtheitseigenschaften.

Beispiele 80 bis 84: Verfährt man wie in Beispiel 79 angegeben, verwendet jedoch anstelle von 0,36 g des blaufärbenden Farbstoffs der Formel (112) und 0,04 g des orangefärbenden Farbstoffs der Formel (101) die in der folgenden Tabelle 3 in Spalte 2 angegebenen Farbstoffmischungen in den dort angegebenen Mengen, so erhält man ebenfalls faser- und flächenegale schwarze Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften.

Tabelle 3

Bsp. Farbstoffmischung bzw. Farbstoff

- 80 0,36 g des blaufärbenden Farbstoffs der Formel (112),
0,04 g des orangefärbenden Farbstoffs der Formel (101) und
0,02 g des rotfärbenden Farbstoffs der Formel

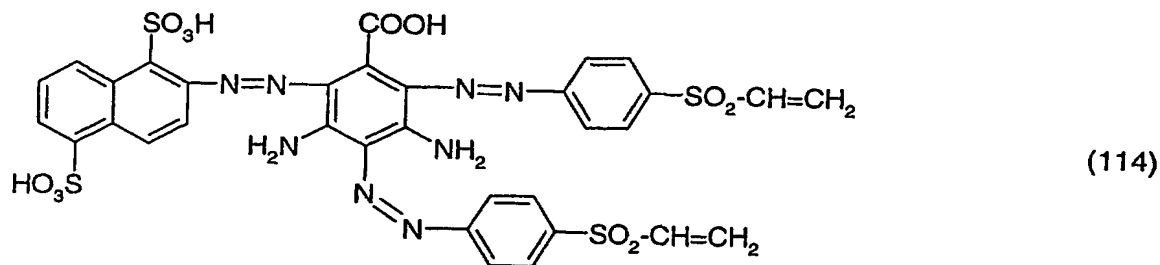


- 81 0,27 g des blaufärbenden Farbstoffs der Formel (102)

0,026 g des orangefärbenden Farbstoffs der Formel (101).

- 82 0,27 g des blaufärbenden Farbstoffs der Formel (102),
0,026 g des orangefärbenden Farbstoffs der Formel (101) und
0,016 g des rotfärbenden Farbstoffs der Formel (113).
-

- 83 0,27 g des blaufärbenden Farbstoffs der Formel (102) und
0,028 g des orangefärbenden Farbstoffs der Formel



- 84 0,27 g des blaufärbenden Farbstoffs der Formel (102),
0,026 g des orangefärbenden Farbstoffs der Formel (114) und
0,017 g des rotfärbenden Farbstoffs der Formel (113).
-

Beispiel 85: 10 g eines nach dem Hercoset-Verfahren auf Superwashstandard ausgerüstetes Wolltricot wird in einem Laborfärbeapparat mit folgender Flotte gefärbt:

0,2 g Natriumacetat

0,5 g 80%-ige Essigsäure

0,5 g Glaubersalz

0,2 g eines handelsüblichen Egalisierungsmittels (Albegal B®)

0,36 g des blaufärbenden Farbstoffs der Formel (112),

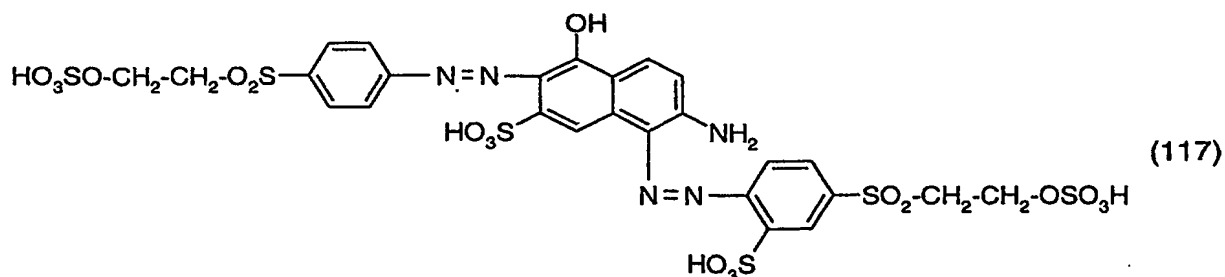
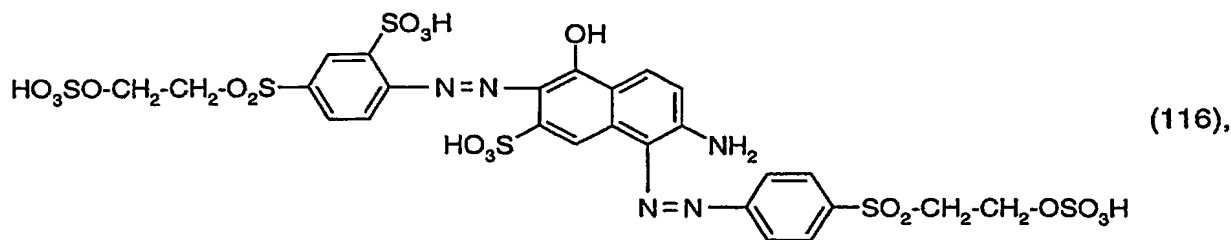
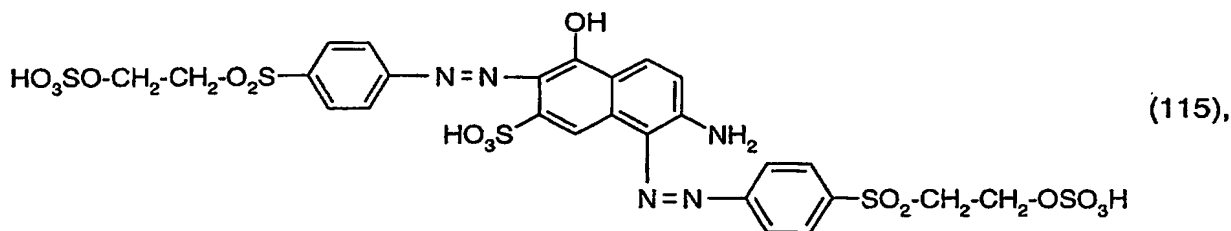
0,04 g des orangefärbenden Farbstoffs der Formel (101) und

200 ml Wasser.

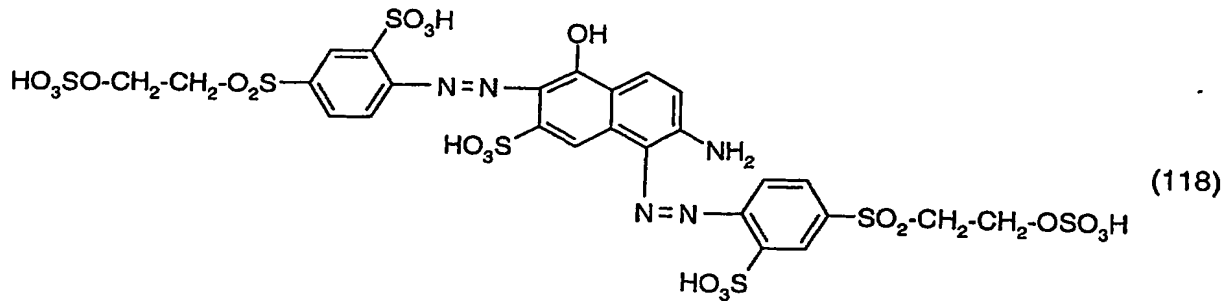
Der pH der Flotte beträgt 4,7. Das Textilmaterial wird in der Färbeflotte 5 Minuten bei 40°C behandelt, dann mit einer Aufheizrate von 1°/min auf 60°C erwärmt und 20 Minuten bei 60°C gehalten. Anschliessend wird mit 1°/min auf Kochtemperatur (98°C) erwärmt und 90 Minuten bei dieser Temperatur gefärbt. Nach dem Abkühlen wird das Textilmaterial in einer frischen 5 g/l Natriumhydrogencarbonat enthaltenden Flotte 20 Minuten bei 80°C und pH 8,3 behandelt. Dann wird wie üblich gespült und dem letzten Spülbad zum Absäuern 1% Ameisensäure, bezogen auf das Fasergewicht, zugesetzt. Man erhält eine faser- und flächenegale schwarze Färbung mit guten Echtheitseigenschaften.

In analoger Weise kann anstelle der Farbstoffmischung aus 0,36 g des blaufärbenden Farbstoffs der Formel (112) und 0,04 g des orangefärbenden Farbstoffs der Formel (101) eine Farbstoffmischung gemäss einem der Beispiele 80 bis 84 verwendet werden.

Beispiel 86: In ein Färbebad, welches 0,75 Teile des Farbstoffs der Formel (101), 3,5 Teile des Farbstoffs der Formel (102) und 0,75 Teile der Farbstoffmischung aus den Farbstoffen der Formeln



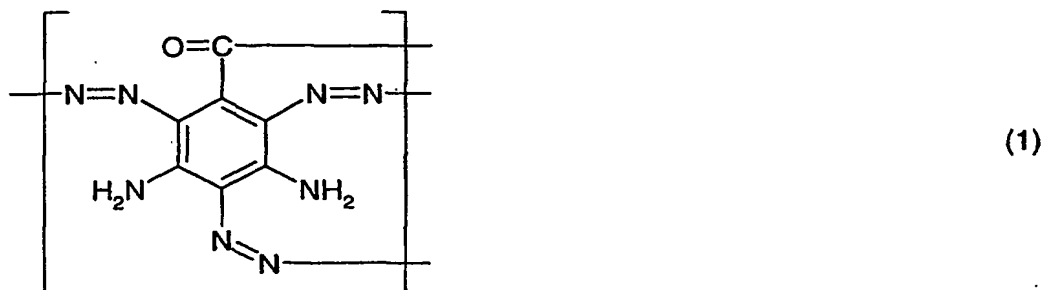
und



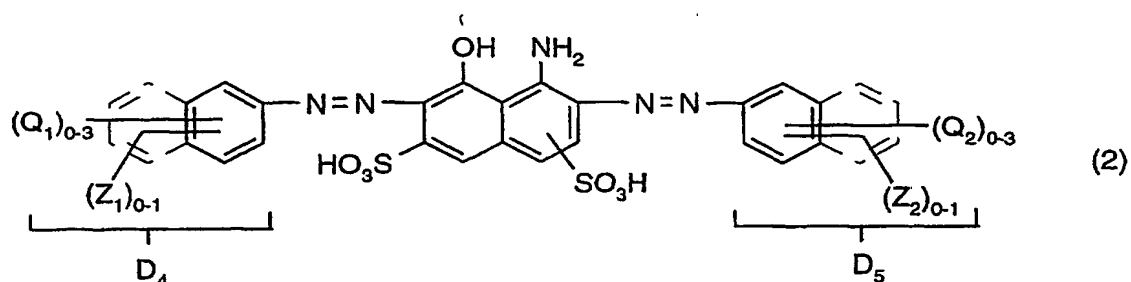
und 30 Teile Natriumchlorid in 1000 Teilen Wasser enthält, geht man bei einer Temperatur von 30°C mit 100 Teilen eines Baumwollgewebes ein. Die Temperatur des Färbebades wird innerhalb von 30 Minuten auf 90°C erhöht und weitere 45 Minuten gehalten. Anschliessend wird die Temperatur innerhalb von ca. 15 Minuten auf 70°C gesenkt, es werden 15 Teile kalziniertes Soda zugegeben, und die Temperatur des Färbebades wird weitere 45 Minuten bei 70°C gehalten. Danach wird das gefärbte Gewebe in üblicher Weise gespült und getrocknet. Man erhält ein schwarz gefärbtes Baumwollgewebe mit guten Allgemeinechtheiten.

Patentansprüche

1. Farbstoffmischungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Reaktivfarbstoff mit mindestens einer Struktureinheit der Formel



zusammen mit einem Reaktivfarbstoff der Formel



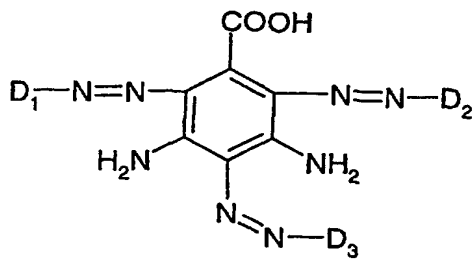
enthalten, worin

$(Q_1)_{0-3}$ und $(Q_2)_{0-3}$ unabhängig voneinander für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Carboxy und Sulfo stehen,

Z_1 und Z_2 unabhängig voneinander jeweils einen faserreaktiven Rest bedeuten,

wobei im Farbstoff der Formel (1) mindestens ein faserreaktiver Rest und im Farbstoff der Formel (2) mindestens ein faserreaktiver Rest Z_1 oder Z_2 enthalten ist.

2. Farbstoffmischungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktivfarbstoff mit mindestens einer Struktureinheit der Formel (1) einem Farbstoff der Formel

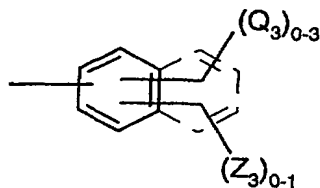


(1a)

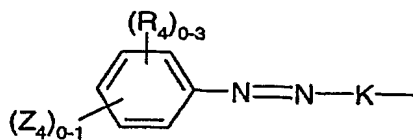
entspricht, worin

D_1 , D_2 und D_3 unabhängig voneinander je den Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe bedeuten, wobei mindestens einer der Reste D_1 , D_2 und D_3 einen faserreaktiven Rest enthält.

3. Farbstoffmischungen gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass D_1 , D_2 und D_3 unabhängig voneinander je einem Rest der Formel (5) oder (6)



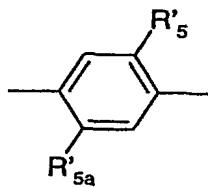
(5) oder



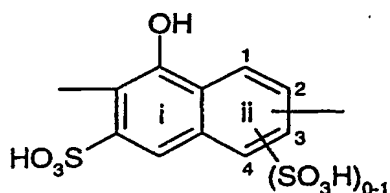
(6)

entsprechen, worin

K für den Rest einer Kupplungskomponente der Formel (7a) oder (7b)



(7a) oder



(7b)

und

Z_3 und Z_4 unabhängig voneinander für einen Rest der Formel (3a), (3b), (3c), (3d), (3e) oder (3f)

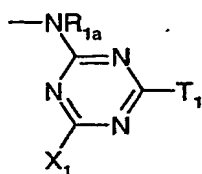
$-\text{SO}_2-\text{Y}$ (3a),

$-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_l-\text{SO}_2-\text{Y}$ (3b),

$-\text{CONR}_2-(\text{CH}_2)_m-\text{SO}_2-\text{Y}$ (3c),

$-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}(\text{Hal})-\text{CH}_2-\text{Hal}$ (3d),

$-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}(\text{Hal})=\text{CH}_2$ (3e),



(3f)

stehen, worin

R_{1a} und R_2 Wasserstoff sind,

Hal Brom bedeutet,

Y Vinyl, β -Chlorethyl oder β -Sulfatoethyl ist,

T_1 für C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, Hydroxy, Amino, gegebenenfalls im Alkylteil durch

Hydroxy, Sulfato oder Sulfo substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino,

Morpholino, gegebenenfalls im Phenylring durch Sulfo, Carboxy, Acetyl amino, Chlor, Methyl

oder Methoxy substituiertes Phenylamino oder N- C_1 - C_4 -Alkyl-N-phenylamino, worin das Alkyl

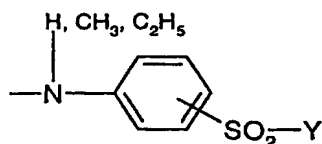
gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiert ist, gegebenenfalls durch 1 bis

3 Sulfogruppen substituiertes Naphthylamino, oder für einen faserreaktiven Rest der Formel

(4b'), (4c') oder (4d')

$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{SO}_2\text{Y}$

(4b'),



(4c') oder



steht und Y die oben angegebene Bedeutung hat,

X₁ Chlor oder Fluor ist,

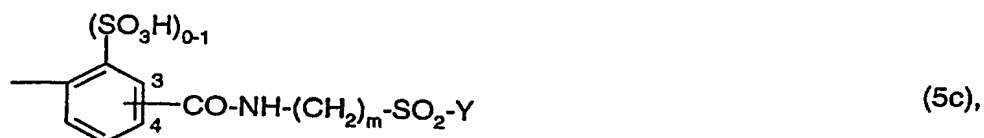
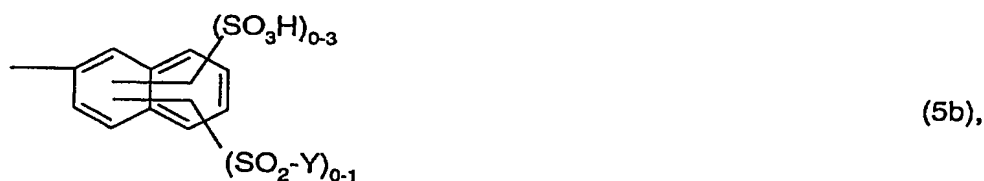
m die Zahl 2 oder 3 bedeutet,

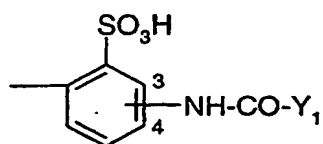
(R₄)₀₋₃ und (Q₃)₀₋₃ unabhängig voneinander für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy und Sulfo stehen,

R'₅ Wasserstoff, Sulfo oder gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy oder Sulfato substituiertes C₁-C₄-Alkoxy ist,

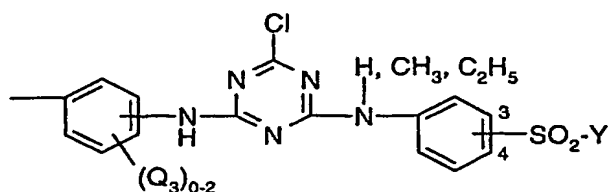
R'_{5a} für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Alkanoylamino, Ureido oder einen Rest der Formel (3f) steht, worin für die Reste R_{1a}, T₁ und X₁ die oben angegebenen Bedeutungen gelten.

4. Farbstoffmischungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste D₁, D₂ und D₃ unabhängig voneinander je einem Rest der Formel (5a), (5b), (5c), (5d), (5e) oder (6a)

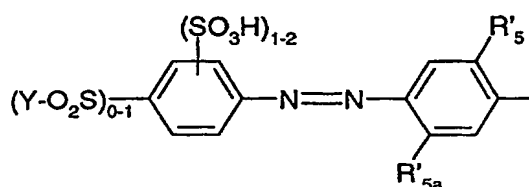




(5d),



(5e) oder



(6a),

entsprechen, worin

R'_5 für Wasserstoff, Sulfo oder gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy oder Sulfato substituiertes Ethoxy steht,

R'_{5a} Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Acetylamino, Propionylamino oder Ureido ist,

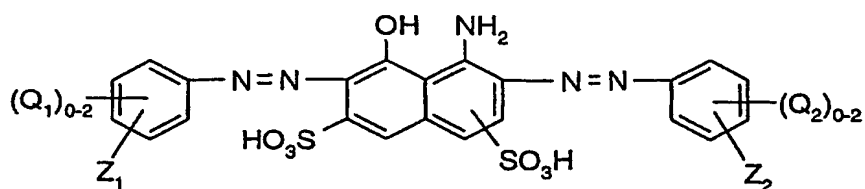
$(Q_3)_{0-2}$ für 0 bis 2 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy und Sulfo steht,

Y_1 für eine Gruppe $-CH(Br)-CH_2-Br$ oder $-C(Br)=CH_2$ steht,

Y Vinyl, β -Chlorethyl oder β -Sulfatoethyl ist und

m die Zahl 2 oder 3 bedeutet.

5. Farbstoffmischungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktivfarbstoff der Formel (2) ein Farbstoff der Formel



(2a)

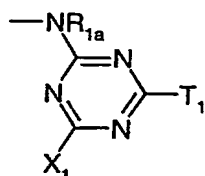
ist, worin

(Q₁)₀₋₂ und (Q₂)₀₋₂ unabhängig voneinander für 0 bis 2 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und Sulfo stehen, und

Z₁ und Z₂ die Bedeutungen gemäss Anspruch 1 haben.

6. Farbstoffmischungen gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass Z₁ und Z₂ unabhängig voneinander einen Rest der Formel (3a), (3b), (3c), (3d), (3e) oder (3f)

- SO₂-Y (3a),
- NH-CO-(CH₂)_l-SO₂-Y (3b),
- CONR₂-(CH₂)_m-SO₂-Y (3c),
- NH-CO-CH(Hal)-CH₂-Hal (3d),
- NH-CO-C(Hal)=CH₂ (3e) oder



(3f)

bedeuten, worin

Y Vinyl, β-Chlorethyl oder β-Sulfatoethyl,

Hal Brom,

R₂ und R_{1a} Wasserstoff,

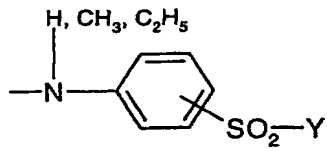
l und m unabhängig voneinander die Zahl 2 oder 3,

X₁ Fluor oder Chlor,

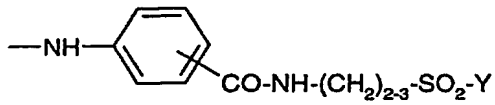
T₁ C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Hydroxy, Amino, gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy, Sulfato oder Sulfo substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino, Morpholino, gegebenenfalls im Phenylring durch Sulfo, Carboxy, Acetylamino, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenylamino oder N-C₁-C₄-Alkyl-N-phenylamino, worin das Alkyl gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiert ist, oder gegebenenfalls durch 1 bis 3 Sulfogruppen substituiertes Naphthylamino sind, oder T₁ für einen faserreaktiven Rest der Formel (4a'), (4b'), (4c'), (4d') oder (4f')

-NH-(CH₂)₂₋₃-SO₂Y (4a'),

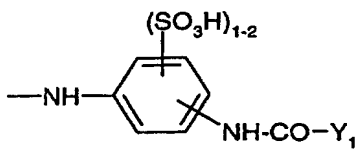
-NH-(CH₂)₂₋₃-O-(CH₂)₂₋₃-SO₂Y (4b'),



(4c'),



(4d') oder



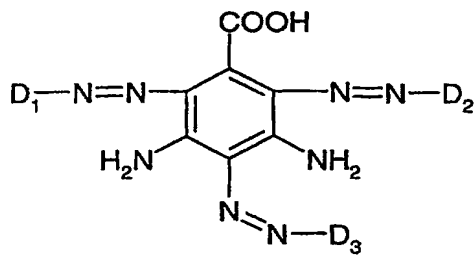
(4f')

steht, worin

Y die oben angegebene Bedeutung hat, und

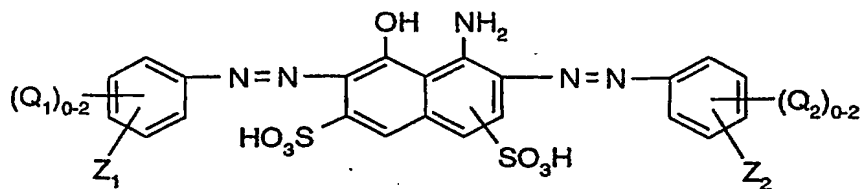
Y₁ für eine Gruppe -CH(Br)-CH₂-Br oder -C(Br)=CH₂ steht.

7. Farbstoffmischungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Farbstoff der Formel



(1a)

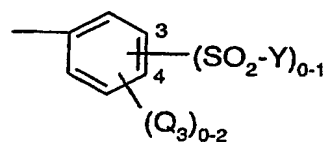
zusammen mit einem Farbstoff der Formel



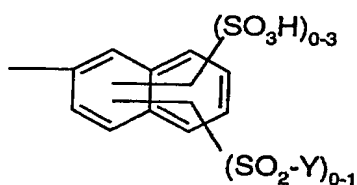
(2a)

enthalten, worin

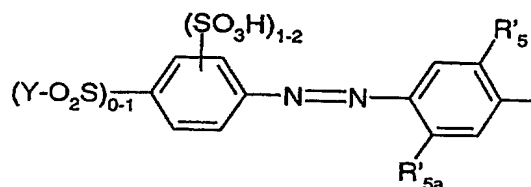
D₁, D₂ und D₃ unabhängig voneinander je einen Rest der Formel (5a), (5b) oder (6a)



(5a),



(5b) oder



(6a),

bedeuten, worin

R'₅ für Wasserstoff, Sulfo oder gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy oder Sulfato substituiertes Ethoxy steht,

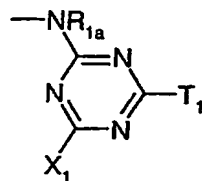
R'_{5a} Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Acetylamino, Propionylamino oder Ureido ist,

(Q₁)₀₋₂, (Q₂)₀₋₂ und (Q₃)₀₋₂ unabhängig voneinander für 0 bis 2 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und Sulfo stehen,

Y Vinyl oder β-Sulfatoethyl bedeutet, und

Z₁ und Z₂ unabhängig voneinander einen Rest der Formel (3a), (3b), (3c), (3d), (3e) oder (3f)

-SO ₂ -Y	(3a),
-NH-CO-(CH ₂) _l -SO ₂ -Y	(3b),
-CONR ₂ -(CH ₂) _m -SO ₂ -Y	(3c),
-NH-CO-CH(Hal)-CH ₂ -Hal	(3d),
-NH-CO-C(Hal)=CH ₂	(3e) oder



(3f)

bedeuten, worin

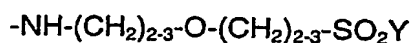
Y Vinyl, β -Chlorethyl oder β -Sulfatoethyl,

R_{1a} und R₂ Wasserstoff,

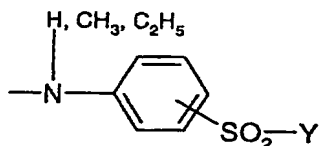
l und m unabhängig voneinander die Zahl 2 oder 3,

X₁ Fluor oder Chlor,

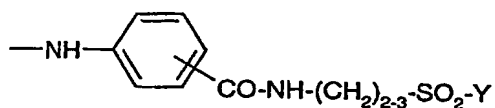
T₁ für einen faserreaktiven Rest der Formel (4b'), (4c') oder (4d')



(4b'),



(4c') oder

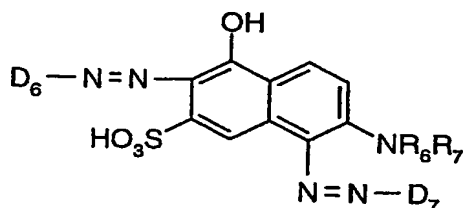


(4d')

stehen, worin

Y die oben angegebene Bedeutung hat.

8. Farbstoffmischungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich einen Farbstoff der Formel



(8),

enthalten, worin

R₆ und R₇ unabhängig voneinander je Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten, und

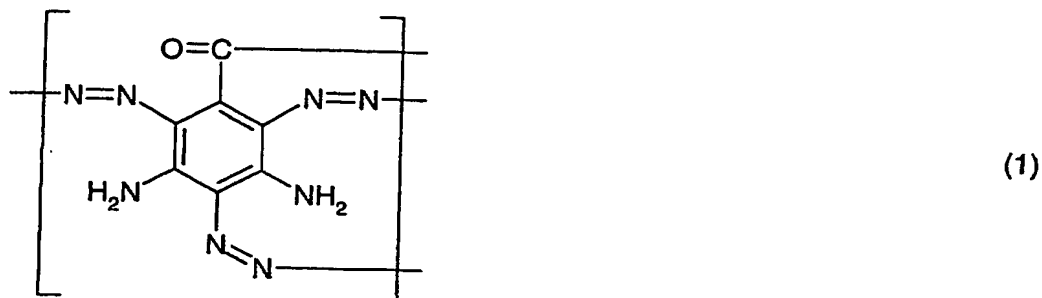
D₆ und D₇ unabhängig voneinander je den Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe bedeuten.

9. Verwendung von Farbstoffmischungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8 zum Färben oder Bedrucken von hydroxylgruppenhaltigen oder stickstoffhaltigen Fasermaterialien.

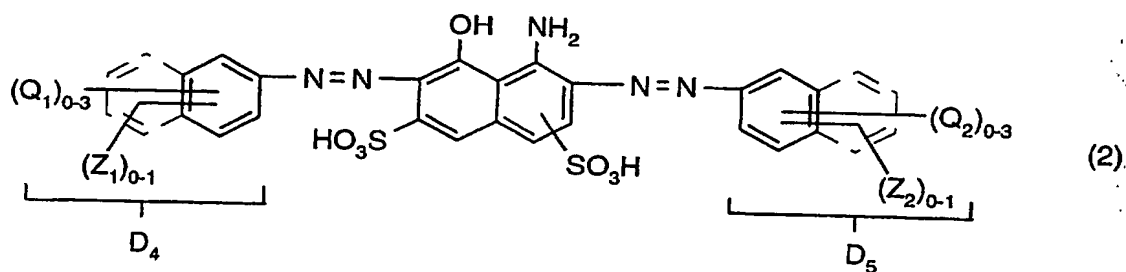
10. Verwendung gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man cellulosehaltige Fasermaterialien, insbesondere baumwollhaltige Fasermaterialien, färbt oder bedruckt.

Zusammenfassung

Farbstoffmischungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Reaktivfarbstoff mit mindestens einer Struktureinheit der Formel



zusammen mit einem Reaktivfarbstoff der Formel



enthalten, worin

$(Q_1)_{0-3}$ und $(Q_2)_{0-3}$ unabhängig voneinander für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Carboxy und Sulfo stehen,

Z_1 und Z_2 unabhängig voneinander jeweils einen faserreaktiven Rest bedeuten, wobei im Farbstoff der Formel (1) mindestens ein faserreaktiver Rest und im Farbstoff der Formel (2) mindestens ein faserreaktiver Rest Z_1 oder Z_2 enthalten ist, eignen sich zum Färben cellulosischer oder stickstoffhaltiger Fasermaterialien.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.